



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 195 10 574 C 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
G 01 N 27/416

②① Aktenzeichen: 195 10 574.5-52
②② Anmeldetag: 23. 3. 96
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 6. 96

DE 195 10 574 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Testo GmbH & Co., 79853 Lenzkirch, DE

⑦④ **Vertreter:**
Patentanwälte Westphal, Mussnug & Partner,
78048 Villingen-Schwenningen

⑦② **Erfinder:**
Demisch, Ullrich, Dipl.-Phys. Dr., 78102 Freiburg, DE;
Pahlke, Jörg, Dipl.-Ing., 79822 Titisee-Neustadt, DE;
Ziegler, Peter, Dipl.-Phys., 79853 Lenzkirch, DE

⑤⑤ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:**

DE 34 18 034 C2
US 41 89 367
EP 04 19 769 A2
EP 02 41 601 A1

⑤④ **Verfahren zur Zustandsbestimmung eines elektrochemischen Gassensors**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zustandsbestimmung eines amperometrischen elektrochemischen Gassensors, der sich in einer Umgebung mit bekannter und konstanter Konzentration eines nachzuweisenden Gases befindet, welches nachzuweisende Gas an einer von einer Meßelektrode, einem Elektrolyten und dem nachzuweisenden Gas gebildeten Dreiphasengrenze durch chemische Reaktion umgesetzt wird und ein dabei in einem externen Stromkreis abfließender Strom als Sensorsignal dient, wobei zur Bestimmung des Zustandes des Gassensors der externe Stromkreis zeitweise unterbrochen wird und während dieser Zeit der Gassensor mit dem nachzuweisenden Gas definiert beaufschlagt wird sowie nach Schließen des externen Stromkreises die resultierende Transiente des Sensorsignals erfaßt und ausgewertet wird.

DE 195 10 574 C 1

BUNDESDRUCKEREI 04. 96 602 123/280

28

DE 195 10 574 C1

3

4

sam oder alternativ einzeln jeweils für sich zur Anwendung kommen.

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Verfahren zur Überwachung sämtlicher elektrochemischer Gassensoren geeignet unabhängig davon, ob die zu überprüfenden Sensoren Sauerstoff-Sensoren mit oder ohne inneren Lastwiderstand sind oder Sensoren für gelösten Sauerstoff beziehungsweise Sensoren für toxische Gase.

Diese und weitere in der Beschreibung eines Ausführungsbeispiels geschilderten Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Anhand eines Ausführungsbeispiels sollen die Erfindung, vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sowie besondere Vorteile der Erfindung näher erläutert und beschrieben werden. Es zeigen

Fig. 1 den Zusammenhang zwischen dem Alterungsgrad und der Stabilisierungsdauer für die untersuchten Sensoren, und

Fig. 2 den Zusammenhang zwischen dem Signalspitzenwert und der Stabilisierungsdauer für die untersuchten Sensoren.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf einen elektrochemischen Gassensor, der von einem nachzuweisenden Gas beaufschlagt wird. Wenn sich der Sensor in einer Umgebung befindet, die das nachzuweisende Gas in konstanter und bekannter Konzentration enthält, wird dem externe Stromkreis für eine bestimmte Zeit unterbrochen und anschließend wieder geschlossen. Man beobachtet den zeitlichen Verlauf des Sensorsignals nach Wiederanschluß und wertet dieses aus.

Auch bei Unterbrechung des Stromkreises wird vorläufig die elektrochemische Umsetzung unter Produktion von Elektronen und Ionen aufrechterhalten. Da die Elektronen nicht abfließen können, polarisieren sie die Elektroden. Der chemische Prozeß kommt zum Erliegen, wenn die Polarisierung der Elektroden einen weiteren Ionenfluß im Elektrolyten verhindert. Wann dieser Punkt erreicht wird, ist abhängig von der verbliebenen Aktivität der Meßelektrode, weiterhin von der Zahl der für die Ausgleichsreaktion zur Verfügung stehenden Plätze an der Gegenelektrode und dem Zustand des Elektrolyten, insgesamt also von den Aktivitätsreserven des Sensors.

In einem mikroskopischen Modell sind bei vollständiger Polarisierung alle Katalysezentren an der oder den Oberflächen der Elektroden mit Gasmolekülen belegt, die quasi darauf warten, in Lösung zu gehen und zum Stromfluß beizutragen. In diesem Zustand ist das Sensorinnere von der Diffusionsbarriere bis zur Meßelektrode gesättigt mit dem nachzuweisenden Gas, während beim normalen diffusionslimitierten Betrieb die Gaskonzentration an der Meßelektrode gegen Null geht.

Nach Wiederanschluß mißt man ein hohes Signal und anschließend eine Signalstabilisierung im Ausgangszustand. Dieses Verhalten ist in Fig. 1 sinngemäß dargestellt. Je nach Art und Verbrauchszustand des Sensors unterscheidet sich diese Signaltransiente.

Bei vielen Sensortypen, wie z. B. dem Kohlenmonoxid-Sensor, läuft die Ausgleichsreaktion mittels eindiffundierenden Luftsauerstoff ab. Das Reaktionsprodukt ist ein Gas, das dem Sensor entweicht. Dabei handelt es sich um Kohlendioxid für das Beispiel Kohlenmonoxid-Sensor. Hierbei ist der Zustand der Elektroden entscheidend. Mikroskopisch betrachtet ist die Signalthöhe nach Wiederanschluß korreliert mit der Anzahl der noch aktiven Katalysezentren; diese wiederum neh-

men mit zunehmendem Sensoralter aufgrund verschiedener Degradationseffekte in ihrer Zahl ab.

Die Dauer, die für die Signalstabilisierung benötigt wird, ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Gasmoleküle, die sich im Sensorinneren vor der Meßelektrode angesammelt haben, abgebaut werden können, bis der diffusionslimitierte Arbeitszustand wiederhergestellt ist. Der Abbau geschieht durch Diffusion eines Moleküls zu einem nicht belegten Katalysezentrum und anschließender elektrochemischer Umsetzung. Mit zunehmender Degradation nimmt die Anzahl der Katalysezentren ab, wodurch dieser Prozeß verlangsamt wird und gleichzeitig die Dauer für die Signalstabilisierung steigt.

Bei Sensoren, wie einem zweielektroden-Sauerstoff-Sensor, bei dem Blei als Reaktionspartner im Sensor gespeichert ist und das Reaktionsprodukt Bleioxid im Sensor verbleibt, ist, wie oben geschildert, der Grad der Belegung der Gegenelektrode mit Reaktionsprodukten entscheidend. Mit zunehmendem Belegungsgrad verringert sich die Anzahl der Plätze, an denen die Gegenreaktion ablaufen kann, bis dies zum limitierenden Faktor für den Gesamtprozeß wird.

Je weiter also die Alterung eines Sensors vorangeschritten ist, desto kleiner fällt die Signalspitze bei Wiederanschluß aus und desto längere Zeit wird zur Stabilisierung benötigt. Sinngemäß ist dies in Fig. 1 dargestellt, wobei die Kurve a das Verhalten eines unverbrauchten und die Kurve b das Verhalten eines verbrauchten Sensors beschreibt. Dies bedeutet, daß die Höhe der Signalspitze und die Stabilisierungsdauer als Kriterien für eine Zustandsdiagnose des Sensors herangezogen werden können.

Als ein weiteres Kriterium, das gegebenenfalls zur Auswertung herangezogen werden kann, kommt die Steigung, mit der das Signal kurz nach Wiederanschluß abfällt, in Betracht.

Es wurden Sauerstoff-Sensoren nach der beschriebenen Methode mit Umgebungsluft mit konstanter Sauerstoffkonzentration als dem nachzuweisenden Gas untersucht. Von diesen Sensoren war das jeweilige stabile Signal an Luft zum Untersuchungszeitpunkt und kurz nach Herstellung bekannt, somit also der Empfindlichkeitsverlust über der bisherigen Lebensdauer. Bei den untersuchten Sensoren lag der Verlust in einem Bereich zwischen 7% und 50%, mit einer Häufung bei ca. 20%.

In Fig. 1 sind die Transienten für unterschiedlich stark verbrauchte Sensoren aufgezeichnet. Die Transiente setzt sich jeweils zusammen aus der Peakhöhe kurz nach dem Einschalten und dem anschließendem Absinken des Sensorsignals, das zeitlich ausgewertet wird.

Mit zunehmender Unterbrechungsdauer ist für die Signalspitze und die Stabilisierungszeit eine Sättigung zu beobachten. Als Standard wurde eine Unterbrechungsdauer von 60 s (Sekunden) gewählt.

Bei einer Unterbrechungsdauer von 60 s variierte die Signalspitze nach Wiederanschluß zwischen 1,64 und 6,67 mA; bezogen auf das jeweilige Signal an Luft waren dies das 5,5- bzw. 18,6fache. Als Stabilisierungsdauer wurde die Zeit gewählt, die zum Abklingen auf das 1,2fache des stabilen Signals an Luft benötigt wurde ($t_{1.2}$, siehe auch Fig. 1). Hier lagen die gemessenen Werte im Bereich von 14 bis 46 s.

In Fig. 2 ist der Zusammenhang zwischen dem Signalspitzenwert und der Stabilisierungsdauer für die untersuchten Sensoren dargestellt. Als Parameter dient der Empfindlichkeitsverlust über der bisherigen Lebensdauer. Diese Ergebnisse zeigen, daß je nach Verbrauchszu-